

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年9 月16 日 (16.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/079453 A1

(51) 国際特許分類⁷: G03F 7/038, 7/004, C08F 20/04, 20/26

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002752

(22) 国際出願日: 2004 年3 月4 日 (04.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-057766 2003 年3 月4 日 (04.03.2003) JP
特願2003-092769 2003 年3 月28 日 (28.03.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩下 淳 (IWASHITA, Jyun) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 平山 拓 (HIRAYAMA, Taku) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 立川 俊和 (TACHIKAWA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 6 号 東京倶楽部ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIST MATERIAL FOR LIQUID IMMERSION EXPOSURE PROCESS AND METHOD OF FORMING RESIST PATTERN WITH THE RESIST MATERIAL

(54) 発明の名称: 液浸露光プロセス用レジスト材料および該レジスト材料を用いたレジストパターン形成方法

(57) Abstract: A negative resist material for liquid immersion exposure process, comprising a resin component and a crosslinking agent component for the resin component, wherein the solubility of the crosslinking agent component in liquid immersion medium is sparing; and a method of forming resist pattern therewith. Thus, in liquid immersion exposure processes, especially a liquid immersion exposure process wherein exposure is carried out while on a path along which lithography exposure light reaches a resist film at least on the resist film there is disposed a liquid of given thickness having a refractive index higher than that of air and lower than that of the resist film to thereby enhance the resolution of resist pattern, not only the degeneration of the resist film but also the degeneration of the disposed liquid during the liquid immersion exposure can be prevented, so that formation of high-resolution resist pattern by the liquid immersion exposure can be realized.

(57) 要約: 樹脂成分と、この樹脂成分の架橋剤成分とを含有してなり、前記架橋剤成分が液浸媒体に対して難溶性である液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料、及びこれを用いたレジストパターン形成方法が提供される。それにより、液浸露光プロセス、中でもリソグラフィー露光光がレジスト膜に到達する経路の少なくとも前記レジスト膜上に空気より屈折率が高くかつ前記レジスト膜よりも屈折率が低い所定厚さの液体を介在させた状態で露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる液浸露光プロセスにおいて、液浸露光中のレジスト膜の変質および使用液体の変質を同時に防止し、液浸露光を用いた高解像性レジストパターンの形成を可能とする。

WO 2004/079453 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

明 細 書

液浸露光プロセス用レジスト材料および

該レジスト材料を用いたレジストパターン形成方法

5

技術分野

本発明は、液浸露光 (Liquid Immersion Lithography) プロセスに、中でも、リソグラフィー露光がレジスト膜に到達する経路の少なくとも前記レジスト膜上に空気より屈折率が高くかつ前記レジスト膜よりも屈折率が低い所定厚さの液体を介在させた状態で前記レジスト膜を露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる精密の液浸露光プロセスに用いる前記レジスト膜を得るに好適なレジスト材料および該レジスト材料を用いたレジストパターン形成方法に関するものである。

15

背景技術

半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスにおける微細構造の製造には、リソグラフィー法が多用されているが、デバイス構造の微細化に伴って、リソグラフィー工程におけるレジストパターンにも微細化が要求されている。現在では、リソグラフィー法により、例えば、最先端の領域では、線幅が90 nm程度の微細なレジストパターンを形成することが可能となっており、今後はさらに微細なパターン形成が要求される。

20

このような90 nmより微細なパターン形成を達成させるためには、露光装置とそれに対応するレジストの開発が第1のポイントとなる。露光装置においては、F₂レーザー、EUV (極端紫外光)、電子線、X線等の光源波長の短波長化やレズンの開口数 (NA) の増大等が開発ポイントとしては一般的である。

25

しかしながら、光源波長の短波長化は高額な新たな露光装置が必要となるし、また、高NA化では、解像度と焦点深度幅がトレードオフの関係にあるため、解

像度を上げても焦点深度幅が低下するという問題がある。

最近、このような問題を解決可能とするリソグラフィー技術として、液浸露光 (リキッドイマージョンリソグラフィー) 法という方法が報告されている (例えば、非特許文献1 (J. Vac. Sci. Technol. B (1999) 17 (6) p3306-3309)、非特許文献2 (J. Vac. Sci. Technol. B (2001) 19 (6) p2353-2356)、非特許文献3 (Proceedings of SPIE Vol. 4691 (2002) 4691 p459-465))。この方法は、露光時に、レンズと基板上のレジスト膜との間の少なくとも前記レジスト膜上に所定厚さの純水またはフッ素系不活性液体等の液状屈折率媒体 (浸漬液) を介在させるというものである。この方法では、従来は空気や窒素等の不活性ガスであった露光路空間を屈折率 (n) のより大きい液体、例えば純水等で置換することにより、同じ露光波長の光源を用いても、より短波長の光源を用いた場合や高NAレンズを用いた場合と同様に、高解像性が達成されると同時に焦点深度幅の低下もない。

このような液浸露光を用いれば、現存の装置に実装されているレンズを用いて、低コストで、より高解像性に優れ、かつ焦点深度にも優れるレジストパターンの形成を実現できるため、大変注目されている。

15

発明の開示

しかしながら、上述のような液浸露光プロセスにおいては、使用する浸漬液としては、純水や脱イオン水などの不活性水と、パーフルオロエーテルとが提案され、コストや取り扱いの容易性などから不活性水が有望視されているが、露光時にレジスト膜が直接に浸漬液に接触するので、レジスト膜は浸漬液による侵蝕を受けることになる。したがって、前述のような新たなリソグラフィー技術を実用化するためには、前記浸漬液に高い耐性を有するレジスト膜を形成することのできるレジスト材料を提供する必要がある。

20

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、新たなリソグラフィー技術である液浸露光プロセスに用いて好適なネガ型レジスト材料と、このネガ型レジスト材料を用いたレジストパターン形成方法とを提供することを課題とするもの

25

である。

前記課題を解決するために、本発明に係る液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料は、樹脂成分と、この樹脂成分の架橋剤成分とを含有してなり、前記架橋剤成分が液浸媒体に対して難溶性であることを特徴する。

また、本発明に係るレジストパターン形成方法は、液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、基板上に少なくとも、前記レジスト材料を用いてフォトリソレジスト膜を、形成し、前記レジスト膜が積層された前記基板上に浸漬液を直接配置し、前記浸漬液を介して所定のパターン光を前記レジスト膜に照射し、必要に応じて加熱処理を行い、前記照射後のレジスト膜から前記浸漬液を除去し、前記浸漬液を除去したレジスト膜を現像し、レジストパターンを得ることを含むことを特徴とする。

なお、前記構成において、液浸露光プロセスは、中でも、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率が大きくかつ前記レジスト膜よりも屈折率が小さい所定厚さの浸漬液を介在させた状態で、露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成のものである。

なお、本発明者らは、本発明をなすに当たって、液浸露光プロセスに用いるレジスト膜の適性性を評価する方法について、以下のように分析し、その分析結果に基づいて、ネガ型レジスト材料およびこのネガ型レジスト材料を用いたレジストパターン形成方法を評価した。

すなわち、液浸露光によるレジストパターン形成性能を評価するには、(i) 液浸露光法による光学系の性能、(ii) 浸漬液に対するレジスト膜からの影響、(iii) 浸漬液によるレジスト膜の変質、の3点が確認できれば、必要十分であると、判断される。

(i) の光学系の性能については、例えば、表面耐水性の写真用の感光板を水中に沈めて、その表面にパターン光を照射する場合を想定すれば明らかなように、水面と、水と感光板表面との界面とにおいて反射等の光伝搬損失がなければ、後

は問題が生じないことは、原理上、疑いがない。この場合の光伝搬損失は、露光光の入射角度の適正化により容易に解決できる。したがって、露光対象であるものがレジスト膜であろうと、写真用の感光版であろうと、あるいは結像スクリーンであろうと、それらが浸漬液に対して不活性であるならば、すなわち、浸漬液から影響も受けず、浸漬液に影響も与えないものであるならば、光学系の性能には、なんら変化は生じないと考え得る。したがって、この点については、新たに確認実験するには及ばない。

(ii) の浸漬液に対するレジスト膜からの影響は、具体的には、レジスト膜の成分が液中に溶け出し、液の屈折率を変化させることである。液の屈折率が変われば、パターン露光の光学的解像性は、変化を受けるのは、実験するまでもなく、理論から確実である。この点については、単に、レジスト膜を液に浸漬した場合、成分が溶け出して、浸漬液の組成が変化していること、もしくは屈折率が変化していることを確認できれば、十分にあり、実際にパターン光を照射し、現像して解像度を確認するまでもない。

これと逆に、液中のレジスト膜にパターン光を照射し、現像して解像性を確認した場合には、解像性の良否は確認可能でも、浸漬液の変質による解像性への影響なのか、レジスト材の変質による解像性の影響なのか、あるいは両方なのか、区別できなくなる。

(iii) の浸漬液によるレジスト膜の変質によって解像性が劣化する点については、「露光後に浸漬液のシャワーをレジスト膜にかける処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験で十分である。しかも、この評価方法では、レジスト膜に液体を直に振りかけることになり、液浸条件としては、より過酷となる。かかる点についても、完全浸漬状態で露光を行う試験の場合には、浸漬液の変質による影響なのか、レジスト組成物の浸漬液による変質が原因なのか、あるいは双方の影響により、解像性が変化したのかが判然としない。

前記現象 (ii) と (iii) とは、表裏一体の現象であり、レジスト膜の液によ

る実質程度を確認することによって、把握できる。

このような分析に基づき、液浸露光プロセスに好適な新たなレジスト材料によるレジスト膜の液浸露光適性を、「露光後に浸漬液（純水）のシャワーをレジスト膜にかける処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンへの解像性を検査する」という評価試験により、確認した。この確認に用いた浸漬液は、コストの低さと扱いの容易性から期待されている純水であった。さらに、他の評価方法として、実際の製造工程をシミュレートした「露光のパターン光をプリズムによる干渉光をもって代用させて、試料を液浸状態に置き、露光させる構成（2光束干渉露光法）」も採用して評価した。

10

発明を実施するための最良の形態

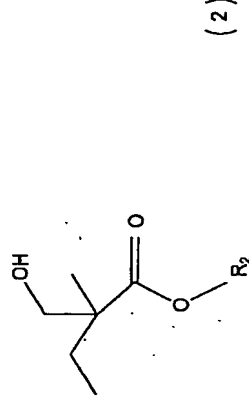
本発明にかかる液浸露光プロセス用レジスト材料は、前述のように、樹脂成分と、この樹脂成分の架橋剤成分とを含有してなり、前記架橋剤成分が液浸媒体に対して難溶性であることを特徴する。

15 なお、本発明の液浸露光プロセスとしては、リソグラフィー露光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気よりも屈折率が大きくかつ前記レジスト膜よりも屈折率が小さい所定厚さの浸漬液を介在させた状態、前記レジスト膜を露光することによって、レジストパターンの解像度を向上させる構成であるものが好ましい。

20 前記樹脂成分としては、通常のネガ型レジスト組成物に用いられる樹脂成分であれば、限定されないが、以下のようなものが好ましい。（A）酸によりアルカリ不溶性となる樹脂成分であって、分子内に、たがいに反応してエステルを形成しうる2種の官能基を有し、これがレジスト材料に同時添加する酸発生剤より発生した酸の作用により、脱水してエステルを形成することによりアルカリ不溶性となる樹脂が好ましく用いられる。ここでいう、たがいに反応してエステルを形成しうる2種の官能基とは、例えばカルボン酸エステルを形成するための、水酸基とカルボキシル基またはカルボン酸エステルのようなものを意味する。換言す

れば、エステルを形成するための2種の官能基である。このような樹脂としては、例えば、樹脂主骨格の側鎖に、ヒドロキシアルキル基と、カルボキシル基およびカルボン酸エステル基の少なくとも一方とを有するものが好ましい。さらには（B）ジカルボン酸モノエステル単位を有する重合体からなる樹脂成分が好ましい。

5 前記（A）の樹脂成分は、換言すれば、下記一般式（2）



10 （式中、R₁は水素原子、C1～C6のアルキル基、もしくはポルニル基、アダムンチル基、テトラシクロドデシル基、トリシクロデシル基等の多環式環骨格を有するアルキル基）

で表されるモノマー単位を少なくともも有する樹脂成分である。

15 このような樹脂の例としては、（A-1）α-（ヒドロキシアルキル）アクリル酸およびα-（ヒドロキシアルキル）アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーの重合体（単独重合体または共重合体）、および（A-2）α-（ヒドロキシアルキル）アクリル酸およびα-（ヒドロキシアルキル）アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーと、他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーとの共重合体などが好ましく挙げられる。

20 上記（A-1）の重合体としては、α-（ヒドロキシアルキル）アクリル酸とα-（ヒドロキシアルキル）アクリル酸アルキルエステルとの共重合体が好まし

レイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸、これらの不飽和カルボン酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-ヘキシル、オクチルエステルなどのアルキルエステルなどが挙げられる。また、エステル部分のアルキル基として、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,6}. 1^{2,10}] ドデシル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,9}] デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基を有するアクリル酸またはメタクリル酸のエステルも用いることができる。これらの中で、安価で容易に入手できることから、アクリル酸およびメタクリル酸、あるいは、これらのメチル、エチル、プロピル、*n*-ブチルエステルなどの低級アルキルエステルが好ましい。

前記 (A-2) の樹脂においては、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸および α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれた少なくとも1種のモノマー単位と他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれた少なくとも1種のモノマー単位の割合は、モル比で20:80ないし95:5の範囲、特に50:50ないし90:10の範囲が好ましい。両単位の割合が上記範囲にあれば、分子内または分子間でエステルを形成しやすく、良好なレジストパターンが得られる。

また、前記 (B) の樹脂成分は、下記一般式 (3) 又は (4)

20

く、また、(A-2) の共重合体としては、前記他のエチレン性不飽和カルボン酸やエチレン性不飽和カルボン酸エステルとして、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種を用いたものが好ましい。

前記 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸や α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルにおけるヒドロキシアルキル基の例としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基などの低級ヒドロキシアルキル基が挙げられる。これらの中でもエステル形成しやすさからヒドロキシエチル基やヒドロキシメチル基が好ましい。

また、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルのアルキルエステル部分のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基などの低級アルキル基、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,6}. 1^{2,10}] ドデシル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,9}] デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基などが挙げられる。エステル部分のアルキル基が多環式環状炭化水素基のものは、耐ドライエッチング性を高めるのに有効である。これらのアルキル基の中で、特にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基の場合、エステルを形成するアルコール成分として、安価で容易に入手しうるものが用いられるので好ましい。

低級アルキルエステルの場合は、カルボキシル基と同様にヒドロキシアルキル基とのエステル化が起るが、橋かけ型多環式環状炭化水素とのエステルの場合には、そのようなエステル化が起りにくい。そのため、橋かけ型多環式環状炭化水素とのエステルを樹脂中に導入する場合、同時に樹脂鎖中にカルボキシル基があると好ましい。

一方、前記 (A-2) の樹脂における他のエチレン性不飽和カルボン酸やエチレン性不飽和カルボン酸エステルの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マ

25

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{R}_3 \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{R}_6 \quad \text{R}_7 \\ | \quad | \\ \text{R}_4 \quad \text{R}_5 \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \\ | \quad | \\ \text{OR}_5 \quad \text{OR}_5 \end{array}$$
$$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^3-\text{C}(\text{R}^6)=\text{C}(\text{R}^4)-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^5 \quad (4)$$

(式中、 R_1 および R_2 は炭素数 0 ～ 8 のアルキル鎖を表し、 R_3 は少なくとも 2 以上の脂環式構造を有する置換基を表し、 R_4 および R_5 は水素原子、または炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を表す。)

5 で表されるモノマー単位を少なくとも有する樹脂成分である。このようなジカルボン酸モノエステルモノマー単位を有する樹脂成分を用いたネガ型レジスト組成物は、解像性が高く、ラインエッジラフネスが低減される点で好ましい。また、膨潤面性が高く、液浸露光プロセスにおいてはより好ましい。

前記一般式(3)及び(4)における置換基 R_2 は、少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基であり、これは置換基内に独立した脂環構造を2以上有しているもよく、縮合環、スピロ環の形で有しているも良い。このような炭素密度の大きい置換基を採用することにより、重合体の耐エッチング性の向上が認めら

れる点で好ましい。

5 このように少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基として、具体的には、アダマンタン、トリシクロデカン、インボルニル、ノルボルネン、アダマンタンアルコール、ノルボルネンラクトン、あるいはこれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

このようなジカルボン酸モノエステル化合物としては、フマル酸モノエステル、イタコン酸モノエステルが特に好ましい。具体的には、例えばフマル酸モノアダマンチル、フマル酸モノメチルアダマンチル、フマル酸モノエチルアダマンチル、フマル酸モノイソボルニル、フマル酸モノノルボルニル、フマル酸ジシクロペンテニル、フマル酸ジシクロペンタニル、イタコン酸モノアダマンチル、イタコン酸モノメチルアダマンチル、イタコン酸モノエチルアダマンチル、イタコン酸モノイソボルニル、イタコン酸モノノルボルニル、イタコン酸ジシクロペンテニル、イタコン酸ジシクロペンタニルなどを挙げるができる。

また、これ以外のジカルボン酸モノエステル化合物として、メサコン酸、グルタコン酸、およびトラウマチン酸由来のモノエステル化合物も用いることができる。

さらに上記ジカルボン酸モノエステル単位を有する樹脂としては、(B-1) ジカルボン酸モノエステルモノマーの重合体または共重合体、および (B-2) ジカルボン酸モノエステルモノマーと、前述した α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステル、他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれた少なくとも1種のモノマーとの共重合体などが好ましく挙げられる。

本発明においては、これらの樹脂成分は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また樹脂成分の重量平均分子量は1,000~50,000、好ましくは2,000~30,000である。

25 本発明にかかる液浸露光プロセス用レジスト材料の重要構成要素である液浸媒体に対して難溶性架橋成分としては、少なくとも1分子あたり3個以上の架橋形成性官能基を有し、かつ窒素原子が有する架橋形成性官能基が1個以下である

13

てもよい。

本発明のレジスト材料を用いた液浸露光プロセスに用いる浸漬液としては、純水もしくは脱イオン水からなる水や、フッ素系溶剤からなる液体等を挙げることができる。

6 次に、本発明の浸漬液を用いた液浸露光法によるレジストパターン形成方法について、説明する。

まず、シリコンウェーハ等の基板上に、前述のレジスト材料をスピナーなどで塗布した後、プレベーク (PAB処理) を行う。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けた2層積層体とすることもできる。

ここまでの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用するレジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

次に、レジスト膜が形成された基板を、「純水や脱イオン水などの不活性水、およびパーフルオロエーテル、パーフルオロアルキルアミンなどのフッ素系溶剤、およびJなどの浸漬液中に浸漬する。

15 この浸漬状態の基板のレジスト膜に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に露光を行う。したがって、このとき、露光光は、浸漬液を通過してレジスト膜に到達することになる。

20 このとき、レジスト膜は浸漬液に直接触れているが、レジスト膜は、本発明にかかるレジスト材料から構成されており、水を始めとする浸漬液に対する耐性が高いため、レジスト膜は変質を起こさず、浸漬液もレジスト膜によって変質することもなく、その屈折率等の光学的特性を変質させることもない。

この場合の露光に用いる波長は、特に限定されず、A r Fエキシマレーザー、K r Fエキシマレーザー、F₂レーザー、EUV (極紫外線)、VUV (真空紫外線)、電子線、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。本発明のネガ型レジスト材料は、特に、A r Fエキシマレーザーを露光光として用いた場合に好適である。

14

前記浸漬液を用いた液浸状態での露光工程が完了したら、基板を浸漬液から取り出し、基板から浸漬液を除去する。

6 次に、露光したレジスト膜に対してP E B (露光後加熱) を行い、続いて、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液を用いて現像処理する。また、現像処理に続いてポストベークを行っても良い。そして、好ましくは純水を用いてリンスを行う。この水リンスは、例えば、基板を回転させながら基板表面に水を滴下または噴霧して、基板上の現像液および乾現像液によって溶解したレジスト組成物を洗い流す。そして、乾燥を行うことにより、レジスト膜がマスクパターンに応じた形状にパターンニングされた、レジストパターンが得られる。

10 このようにしてレジストパターンを形成することにより、微細な線幅のレジストパターン、特にピッチが小さいラインアンドスペースパターンを良好な解像度により製造することができる。

なお、ここで、ラインアンドスペースパターンにおけるピッチとは、パターンの線幅方向における、レジストパターン幅とスペース幅の合計の距離をいう。

実施例

以下、本発明の実施例を説明するが、これら実施例は本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。なお、以下の説明においては、実施例とともに比較例も記載している。

20 (実施例1)

樹脂成分として、下記化学式 (6)

パターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、このパターンのプロファイルにおいては膨潤等のパターン不良が見られない良好なものであった。

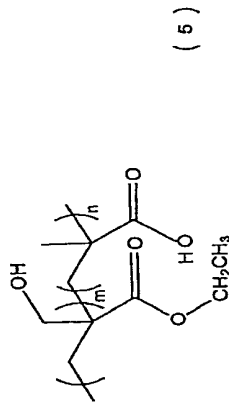
(実施例 2)

前述の「露光後に浸漬液 (純水) のシャワーをレジスト膜にかけるとして、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験を採用し、前記実施例 1 と同様の構成の基板に対して、実施例 1 に用いたものと同様の光源を用いて、露光を行い、純水のシャワーを 120 秒間かけ、その後、実施例 1 と同様に、PEB 処理、現像処理して、レジストパターンを得た。

このようにして得た 160 nm ラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、このパターンのプロファイルにおいては膨潤等のパターン不良が見られない良好なものであった。また、この時の感度を求めたところ、 30.7 mJ/cm^2 であった。一方、本実施例 2 のレジスト材料を用いて、上記シャワー処理を行わず、従来行われている形成方法にてレジストパターンの形成を行ったところ、感度は 30.1 mJ/cm^2 であった。通常の手法における感度に対する液浸露光処理の感度比を求めたところ、101.9 であった。

(実施例 3)

樹脂成分として、下記化学式 (6)



(式中、 m : n は 84 : 16 (モル%)) で表される繰り返し単位を有する樹脂成分と、この樹脂成分に対して、10 質量% のテトラブトキシメチル化グリコールウルからなる水難溶性架橋剤と、1 質量% のトリフェニルスルホニウムナフオロプロパンスルホネートからなる感生剤と、0.6 質量% の 4-フェニルピリジンからなるアミン成分とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解し、固形分重量を 8.1 質量% としたネガ型レジスト材料を調製した。

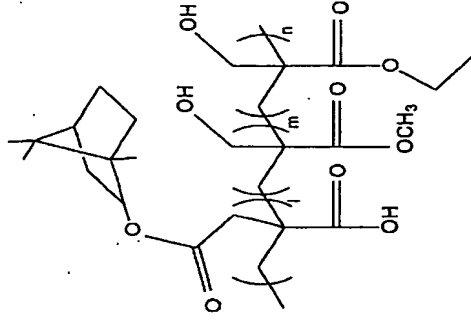
他方、基板上に有機系反射防止膜「AR-19」(商品名、Shipley 社製) を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で 215°C 、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 82 nm の有機系反射防止膜を形成した。この反射防止膜上に、前記ネガ型レジスト材料を、スピナーを用いて塗布し、 110°C にて 60 秒間プレバークして乾燥させることにより、前記反射防止膜上に膜厚 250 nm のレジスト膜を形成した。

上記基板に対して、「2 光束干渉光をプリズムを介して照射することによって、パターン露光をシミュレートした 2 光束干渉露光装置 (株式会社ニコン社製の「実験装置)」を用い、浸漬液に純水を、光源に波長 193 nm の ArF エキシマレーザーを用いて、浸漬露光を行った。なお、用いた装置のプリズム下面は純水を介してレジスト膜と接触していた。

前記露光の後、 110°C にて 60 秒間の条件で PEB 処理し、さらに 23°C にアルカリ現像液で 40 秒間現像した。アルカリ現像液としては 2.38 wt% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得た 90 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジスト

17



(6)

(式中、 $1 : m : n = 12 : 44 : 44$ (モル%) である。)

で表される繰り返し単位を有する樹脂成分と、この樹脂成分に対して、10質量%のテトラブトキシメチル化グリコールウルからなる水難溶性架橋剤と、1、

5 質量%のトリフェニルホルムホスホンポリオロブタンスルホネートからなる酸発生剤と、0、2質量%のトリエタノールアミンからなるアミン成分とを、ブ
ロビレングリコールモノメチルエーテルに溶解し、固形分重量を7、0質量%と
したネガ型レジスト材料を調製した。

10 他方、基板上に有機系反射防止膜「AR-19」(商品名、Shipley 社製)を、
スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、
60秒間施成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形
成した。この反射防止膜上に、前記ネガ型レジスト材料を、スピナーを用いて
塗布し、140℃にて60秒間ブレイクして乾燥させることにより、前記反射
防止膜上に膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

15 上記基板に対して、「2光束干渉光を介して照射することによって、
パターン露光光をシミュレートした2光束干渉露光装置(株式会社ニコン社製の
実装装置)」を用い、浸漬液に純水を、光源に波長193nmのArFエキシマ

18

レーザーを用いて、浸漬露光を行った。なお、用いた装置のプリズム下面は純水
を介してレジスト膜と接触していた。

前記露光の後、130℃にて60秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃に
てアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2、38wt%
6 テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得た90nmのラインアンドスペースが1:1となるレジスト
パターンを走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察したところ、このパターンのブ
ロファイルにおいては露光等のパターン不良が見られない良好なものであった。

また、このレジストパターンのラインエッジラフネス(LER)を同様にSE
10 Mにて観察したところ、4、2nmであった。

(参考例1)

実施例1と同様のレジスト材料を用いて、ただし、露光処理には浸漬露光を行
わず、通常のマスクパターンを介したドライ露光(露光装置:NSR-s302
inline:ニコン社製)を施し、同様の160nmのラインアンドスペース
15 が1:1となるレジストパターンを得た。このときのラインエッジラフネスを観
察したところ、5、2nmであった。

(比較例1)

実施例1における架橋剤をトリメチル化メラミンとした以外は全く同
様の操作にて160nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパター
20 ンを形成しようと試みたものの、激しいパターン膨張が発生した。

以上説明したように、本発明によれば、

(i) 樹脂成分、および液浸媒体に対して難溶性の架橋剤を含有してなるネガ
型レジスト材料を液浸露光プロセスに適用することにより、高解像のネガ型レジ
25 ストパターンを得ることができる。

(ii) 液浸媒体に対して難溶性の架橋剤を用いることにより、液浸露光プロセ
スにおいて形状の良好なネガ型レジストパターンを得ることができる。

(iii) 通常のドライプロセス時の感度に対して、液浸露光の際の感度変動を±5%以内に制御可能である。

(iv) 通常のプロセスによりレジストパターンを形成するよりも、ラインエッジラフネスを低減することが可能である。

すなわち、本発明によれば、水を始めとした浸漬液に高い耐性を持つレジスト膜を形成できるため、液浸露光工程においてレジストパターンがトップ形状となるなどレジストパターンの表面の荒れや、パターンのゆらぎ、糸引き現象等の不良化現象がなく、感度が高く、レジストパターンプロファイル形状に優れる、精度の高いレジストパターンを得ることができる。従って、本発明のネガ型レジスト材料を用いると、液浸露光プロセスを用いたレジストパターンの形成を効果的に行うことができる。

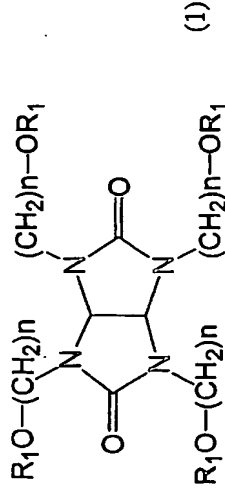
参考文献(References):

1. Journal of Vacuum Science & Technology B (ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー) (J. Vac. Sci. Technol. B) (発行国) アメリカ、1999年、第17巻、6号、3306-3309頁。
2. Journal of Vacuum Science & Technology B (ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー) (J. Vac. Sci. Technol. B) (発行国) アメリカ、2001年、第19巻、6号、2353-2356頁。
3. Proceedings of SPIE Vol. 4691 (プロシーディングスオブエスピーアイ) (発行国) アメリカ、2002年、第4691巻、459-465頁。

請求の範囲

1. 液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料であって、
樹脂成分と、この樹脂成分の架橋剤成分とを含有してなり、前記架橋剤成分が
液浸媒体に対して難溶性であることを特徴する液浸露光プロセス用ネガ型レジ
スト材料。
2. 液浸露光プロセスが、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまで
の経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気よりも屈折率が大きくかつ前記レ
ジスト膜よりも屈折率が小さい所定厚さの浸漬液を介在させた状態で、前記レ
ジスト膜を露光することによって、レジストパターンの解像度を向上させる構成で
あることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。
3. 前記架橋剤成分が水難溶性であることを特徴とする請求項1に記載の液浸
露光プロセス用ネガ型レジスト材料。
4. 前記水難溶性架橋剤成分が、少なくとも1分子あたり3個以上の架橋形成
性官能基を有し、この架橋形成性官能基のうち窒素原子を有する架橋形成性官能
基は1個以下であることを特徴とする請求項3に記載の液浸露光プロセス用ネガ
型レジスト材料。
5. 前記水難溶性架橋剤成分が、グリコールリル誘導体であることを特徴と
する請求項4に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。
6. 前記グリコールリル誘導体が、下記一般式(1)

21



(式中、 R_1 は炭素数1～10のアルキル基であり、 n は1～5のアルキル値)で表される構造を有する請求項5に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。

6

7. 前記一般式(1)で表される構造を有するグリコールウリル誘導体が、ブトキシメチル化グリコールウリルであることを特徴とする請求項6に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。

10

8. 前記樹脂成分が、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸および α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位を有する重合体である請求項1に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。

15

9. 前記樹脂成分が、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸および α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位、及びその他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位とを有する重合体である請求項1に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。

20

10. 前記樹脂成分が、ジカルボン酸モノエステル単位を有する重合体であることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。

22

11. 前記ジカルボン酸モノエステル単位を有する重合体が、ジカルボン酸モノエステル単位と、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸エステル、及びその他のエチレン性不飽和カルボン酸もしくはエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位との共重合体である請求項10に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。

5

12. 前記浸漬液が純水もしくは脱イオン水からなる水であることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。

10

13. 前記浸漬液がフッ素系溶剤からなる液体であることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料。

14

14. 液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、

15

基板上に少なくとも、樹脂成分と、液浸媒体に対して難溶性である架橋剤成分とを含有してなるレジスト材料を用いてフォトリソレジスト膜を形成し、

前記レジスト膜が被覆された前記基板上に浸漬液を直接配置し、

前記液体を介して所定のパターン光を前記レジスト膜に照射し、必要に応じて加熱処理を行い、

20

前記照射後のレジスト膜から前記浸漬液を除去し、

前記液体を除去したレジスト膜を現像し、レジストパターンを得ることを含むレジストパターン形成方法。

25

15. 前記液浸露光プロセスが、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率が大きくかつ前記レジスト膜よりも屈折率が小さい所定厚さの浸漬液を介在させた状態で、前記レジスト膜を露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成

14に記載のレジストパターン形成方法。

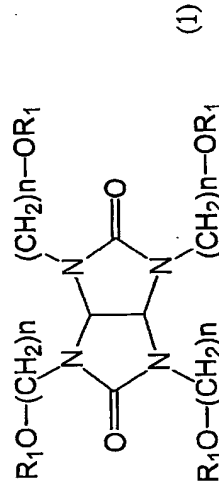
であることを特徴とする請求項14に記載のレジストパターン形成方法。

16. 前記水難溶性架橋剤成分が、1分子あたり少なくとも3個以上の架橋形成性官能基を有し、この架橋形成性官能基のうち窒素原子を有する架橋形成性官能基は1個以下であることを特徴とする請求項14に記載のレジストパターン形成方法。

17. 前記水難溶性架橋剤成分が、グリコールリル誘導体であることを特徴とする請求項16に記載のレジストパターン形成方法。

10

18. 前記グリコールリル誘導体が、下記一般式(1)



(式中、 R_1 は炭素数1～10のアルキル基であり、 n は1～5のアルキル鎖)で表される構造を有する請求項17に記載のレジストパターン形成方法。

15

19. 前記グリコールリル誘導体が、ブトキシメチル化グリコールリルであることを特徴とする請求項18に記載のレジストパターン形成方法。

20. 前記浸漬液が純水もしくは脱イオン水からなる水であることを特徴とする請求項14に記載のレジストパターン形成方法。

21. 前記浸漬液がフッ素系溶剤からなる液体であることを特徴とする請求項

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁷ G03F7/038, 7/004, C08F20/04, 20/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁷ G03F7/004-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 644397 B2 (Hada et al.),	1-9, 12, 13
Y	03 September, 2002 (03.09.02),	11, 14-21
A	Full text	10
	& JP 2000-206694 A	
X	JP 8-240911 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.),	1-5, 10-13
Y	17 September, 1996 (17.09.96),	6, 7, 14-21
A	Full text; all drawings	8, 9
	(Family: none)	
X	US 6437052 B1 (Iwasa et al.),	1-6, 12, 13
Y	20 August, 2002 (20.08.02),	7, 14-21
A	Full text; all drawings	8-11
	& JP 2000-281729 A	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "B" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March, 2004 (30.03.04)

Date of mailing of the international search report

13 April, 2004 (13.04.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Enclosure No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002752

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/49504 A1 (Nikon Corp.),	14-21
A	30 September, 1999 (30.09.99),	1-13
	Full text; all drawings	
	& AU 2747999 A	
Y	JP 11-176727 A (Nikon Corp.),	14-20
A	02 July, 1999 (02.07.99),	1-13, 21
	Full text; all drawings	
	(Family: none)	
Y	JP 62-65326 A (Hitachi, Ltd.),	14-20
A	24 March, 1987 (24.03.87),	1-13, 21
	Full text; all drawings	
	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/002752

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. G03F7/038, 7/004;
Int. Cl. C08F20/04, 20/26

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. G03F7/004-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案公報 1996-2004年
日本国特許公報 1994-2004年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	US 6444397 B2 (Hada et al.) 200	1-9, 12, 13
Y	2. 09. 03, 全文	11, 14-21
A	& JP 2000-206694 A	10
X	JP 8-240911 A (日本合成ゴム株式会社) 1996.	1-5, 10-13
Y	09. 17, 全文, 全図 (ファミリーなし)	6, 7, 14-21
A		8, 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」 優先権主張に拠る文獻又は他の文獻の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文獻 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等による文獻
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文獻
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文獻であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文獻であって、当該文獻のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文獻であって、当該文獻と他の1以上の文獻との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文獻

国際調査を完了した日 30. 03. 2004

国際調査報告の発出日 13. 4. 2004

国際調査機関の名称及び先
日本国特許庁 (ISA/JIP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
伊藤 裕美
2H 3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/002752

C (続き). 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	US 6437052 B1 (Iwasa et al.) 200	1-6, 12, 13
Y	2. 08. 20, 全文, 全図	7, 14-21
A	& JP 2000-281729 A	8-11
Y	WO 99/49504 A1 (株式会社ニコン) 1999. 0	14-21
A	9. 30, 全文, 全図 & AU 2747999 A	1-13
Y	JP 11-176727 A (株式会社ニコン) 1999. 0	14-20
A	7. 02, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13, 21
Y	JP 62-65326 A (株式会社日立製作所) 1987. 0	14-20
A	3. 24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13, 21

国際調査を完了した日 30. 03. 2004

国際調査報告の発出日 13. 4. 2004

国際調査機関の名称及び先
日本国特許庁 (ISA/JIP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
伊藤 裕美
2H 3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

